

**JP2002260443A**

**2002-9-13**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2002-260443(P2002-260443  
A)

(43)【公開日】

平成14年9月13日(2002. 9. 13)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 260443 (P2002 -  
260443A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year September 13 days (2002.9 . 13)

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成14年9月13日(2002. 9. 13)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year September 13 days (2002.9 . 13)

**Technical**

(54)【発明の名称】

導電ペースト

(51)【国際特許分類第7版】

H01B 1/22

C09J 9/02

11/04

H01B 1/00

H05K 1/09

【FI】

H01B 1/22 A

C09J 9/02

11/04

H01B 1/00 C

H

H05K 1/09 A

【請求項の数】

4

【出願形態】

OL

【全頁数】

(54) [Title of Invention]

**CONDUCTIVE PASTE**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

H01B 1/22

C09J 9/02

11/04

H01B 1/00

H05K 1/09

[FI]

H01B 1/22 A

C09J 9/02

11/04

H01B 1/00 C

H

H05K 1/09 A

[Number of Claims]

4

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

6

【テーマコード(参考)】

4E3514J0405G301

【Fターム(参考)】

4E351 AA01 BB01 BB24 BB31 CC11 DD04  
DD21 DD52 EE02 EE03 EE11 GG15 4J040  
EC001 EC031 EC061 EC071 EC081 EC251  
EC261 HA066 HA076 KA32 LA09 NA19  
5G301 DA03 DA06 DA57 DD01 DE10

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願2001-53439(P2001-53439)

(22)【出願日】

平成13年2月28日(2001. 2. 28)

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000004455

【氏名又は名称】

日立化成工業株式会社

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

菊池 純一

【住所又は居所】

茨城県ひたちなか市大字足崎字西原1380番  
地1 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72)【発明者】

【氏名】

▲桑▼島 秀次

【住所又は居所】

6

[Theme Code (For Reference)]

4 E3514J0405G301

[F Term (For Reference)]

4 E351 AA01 BB01 BB24 BB31 CC11 DD04 DD21 DD52  
EE02 EE03 EE11 GG15 4J040 EC 001 EC 0 31 EC 061 EC  
071 EC 081 EC 251 EC 261 HA066 HA076 kA 32 LA09  
NA19 5G301 DA03 DA06 DA57 DD01 DE10

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2001 - 53439 (P2001 - 53439 )

(22) [Application Date]

Heisei 13 year February 28 day (2001.2 . 28)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000004455

[Name]

HITACHI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-5794 )

[Address]

Tokyo Prefecture Shinjuku-ku Nishishinjuku 2-1-1

(72) [Inventor]

[Name]

Kikuchi Junichi

[Address]

Inside of Ibaraki Prefecture Hitachinaka City Oaza Tarazaki  
letter Nishihara 138 0 1 day stand transformation  
industrialcorporation Yamazaki operations center

(72) [Inventor]

[Name]

\*mulberry▼ island Shuji

[Address]

茨城県ひたちなか市大字足崎字西原1380番  
地1 日立化成工業株式会社山崎事業所内

Inside of Ibaraki Prefecture Hitachinaka City Oaza Tarazaki  
letter Nishihara 138 0 1 day stand transformation  
industrialcorporation Yamazaki operations center

#### Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100074631

【弁理士】

【氏名又は名称】

高田 幸彦 (外1名)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100,074,631

[Patent Attorney]

[Name]

Takada Yukihiko (1 other )

#### Abstract

(57)【要約】

【課題】

はんだ付け性に優れる導電ペーストを提供する。

【解決手段】

バインダ及び導電粉を含み、かつ導電粉の形状が略球状で、そのタップ密度が 4.5~6.2g/mm<sup>3</sup>及び相対密度が 50~68%である導電ペースト。

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

conductive paste which is superior in solderable is offered.

[Means to Solve the Problems]

Including binder and conductive powder, at same time shape of the conductive powder being abbreviation spherical shape, tap density conductive paste. where 4.5 -6.2 g/mm<sup>3</sup> and relative density are 50 - 68%

#### Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダ及び導電粉を含み、かつ導電粉の形状が略球状で、そのタップ密度が 4.5~6.2g/mm<sup>3</sup>及び相対密度が 50~68%である導電ペースト。

[Claim(s)]

[Claim 1]

Including binder and conductive powder, at same time shape of the conductive powder being abbreviation spherical shape, tap density conductive paste. where 4.5 -6.2 g/mm<sup>3</sup> and relative density are 50 - 68%

【請求項 2】

導電粉が、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面が大略銀で被覆され、かつ形状が略球状である請求項 1 記載の導電ペースト。

[Claim 2]

conductive powder, exposing portion of copper powder or copper alloy powder, surface being summary silver, sheath it is done, conductive paste. which is stated in Claim 1 where at same time shape is the abbreviation spherical shape

【請求項 3】

導電粉が、アスペクト比が 1~1.5 及び長径の平均粒径が 1~20 μm の銅粉又は銅合金粉であり、かつ銅粉又は銅合金粉の露出面積が平均 10~60%の略球状導電粉である請求項 1 又は 2 記載の導電ペースト。

[Claim 3]

conductive powder, aspect ratio average particle diameter of 1 - 1.5 and major diameter with copper powder or copper alloy powder of 1 - 20;μm, conductive paste. which is stated in the Claim 1 or 2 where at same time exposed surface area of copper powder or copper alloy powder is even 10 - 60% abbreviation spherical shape conductive powder

【請求項 4】

導電粉とバインダの配合割合が、導電ペースト

[Claim 4]

proportion of conductive powder and binder, vis-a-vis solid

の固形分に対して重量比で、導電粉:バインダが88:12~96.5:3.5である請求項1、2又は3記載の導電ペースト。

#### Specification

##### 【発明の詳細な説明】

【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子部品、回路配線材料、電極材料、導電接合材料として使用され、直接はんだ付けをすることが可能な導電ペーストに関する。

【0002】

##### 【従来の技術】

従来の導電ペーストは、電子材料、1994年10月号の42-46項に記載されているように、金、銀、銅、カーボン等の導電性粉末を用い、それにバインダ、有機溶剤及び必要に応じて添加剤を加えてペースト状に混合して作製していた。

特に高導電性が要求される分野では、金粉又は銀粉が一般的に用いられていた。

【0003】

銀粉を含有する導電ペーストは、導電性が良好なことから印刷配線板、電子部品等の電気回路や電極の形成に使用されているが、これらは高温多湿の雰囲気下で電解が印可されると、電気回路や電極にマイグレーションと称する銀の電析が生じ電極間又は配線間が短絡するという欠点が生じる。

このマイグレーションを防止するための方策はいくつか行われており、導体の表面に防湿塗料を塗布するか又は導電ペーストに含窒素化合物などの腐食抑制剤を添加するなどの方策が検討されているが十分な効果の得られるものではなかった。

【0004】

また、導通抵抗の良好な導体を得るには銀粉の配合量を増加しなければならず、銀粉が高価であることから導電ペーストも高価になるという欠点があった。

銀被覆銅粉を使用すればマイグレーションを改善でき、これを用いれば安価な導電ペーストが得られることになる。

component of conductive paste with weight ratio, conductive powder: binder 88: 12 - 96.5: 3.5 conductive paste, which is stated in Claim 1, 2 or 3 which is

##### [Description of the Invention]

[0001]

##### [Technological Field of Invention]

this invention is used directly does soldering as electronic part, circuit metallization material, electrode material, conduction joining material, it regards the possible conductive paste.

[0002]

##### [Prior Art]

As stated in 42 - 4 Claim 6 of electronic material, 1994 October number, making use of the gold, silver, copper, carbon or other electrically conductive powder, mixing to paste to that including binder, organic solvent and according to need additive, it produced conventional conductive paste.

Especially, with field where high electrical conductivity is required, gold powder or silver powder was used generally.

[0003]

conductive paste which contains silver powder from fact that electrical conductivity is satisfactory is used for formation of printed circuit board, electronic part or other electrical circuit and electrode, but as for these when electrolysis impression is done under atmosphere of the heat and humidity, electrodeposition of silver which is named migration in electrical circuit and electrode occurs and deficiency that occurs between of electrode or between metallization does shunt.

Whether measure in order to prevent this migration is done, several the application does moisture-proofing paint in surface of conductor or or other measure which adds nitrogen-containing compound or other corrosion inhibitor to conductive paste is examined, but it was not something where sufficient effect is acquired.

[0004]

In addition, to obtain satisfactory conductor of continuity resistance, blended amount of silver powder you must increase, there was a deficiency that from fact that silver powder is expensive also conductive paste becomes expensive.

If silver sheath copper powder is used, be able to improve migration, if this is used, it means that inexpensive conductive paste is acquired.

しかし銀被覆を均一にかつ厚く被覆するとマイグレーションの改善効果はない。

しかも得られる導電ペーストの塗膜に、直接はんだ付けを適用することができないという欠点があった。

また銀粉を使用した導電ペーストにはんだ付けを行う場合、銀喰われが起こり、接合が十分に行えないという欠点もあった。

【0005】

一方、銅粉を使用した導電ペーストは、加熱硬化後の銅の被酸化性が大きいと、空気中及びバインダ中に含まれる酸素と銅粉が反応し、その表面に酸化膜を形成し、導電性を著しく低下させる。

そのため、各種添加剤を加えて、銅粉の酸化を防止し、導電性が安定した銅ペーストが開示されているが、その導電性は銀ペーストには及ばず、また保存安定性にも欠点があった。

しかも、得られた銅ペーストの塗膜に、従来の銅ペーストでは、直接はんだ付けを適用することができないという欠点もあった。

【0006】

従来、公知の導電ペーストは、前記のようにはんだ付けが直接適用することができないため、導電ペーストの塗膜に活性化処理を施して無電解めっきするか又は塗膜を陰極として電気めっきを施した後、銅面上にはんだ付けをしていた。

しかし、塗膜とめっきとの層間の結合が確実でないと実用的ではない。

従って、無電解めっき又は電気めっきを施す必要のないはんだ付け可能な導電ペーストが開発されれば、回路形成工程が大幅に短縮されるので、そのメリットは大きい。

【0007】

一般的に、はんだ付けは銅箔に行われているように、金属にもすることはできるが、通常の導電ペーストの塗膜にはんだ付けすることはできない。

これは、導電粉をバインダが覆ってしまい、導電粉が塗膜表面に露出する割合が低いためであり、この状態でははんだ付け性が悪い。

はんだが付くような導電ペーストにするためには、限りなく銅箔に近い組成にする必要がある。

But when silver sheath and to be thick sheath is done in uniform, there is not a improvement effect of migration.

Furthermore there was a deficiency that to coating of conductive paste which is acquired, soldering is applied is not possible directly.

In addition when it solders in conductive paste which uses silver powder, there was also a deficiency that silver eating happens, cannot do connecting fully.

【0005】

On one hand, as for conductive paste which uses copper powder, because oxidation of copper after thermosetting is large, oxygen and copper powder which are included in air and in binder react, form oxidized film in surface, electrical conductivity decrease considerably.

Because of that, oxidation of copper powder is prevented including the various additives, copper paste which electrical conductivity stabilizes is disclosed, but the electrical conductivity did not reach to silver paste, in addition was a deficiency even in the storage stability.

Furthermore, in coating of copper paste which is acquired, with the conventional copper paste, there was also a deficiency that soldering is applied is not possible directly.

【0006】

Until recently, because as for conductive paste of public knowledge, the aforementioned way soldering applies directly and is not possible, administering activation to coating of conductive paste, electroless plating it does, or after administering copper electroplating with coating as cathode, it soldered on copper surface.

But, unless connection of interlayer of coating and copper plating is secure, it is not a practical.

Therefore, if soldering possible conductive paste where it is not necessary to administer electroless plating or electroplating is developed, because circuit forming process is shortened greatly, merit is large.

【0007】

Generally, soldering as done in copper foil, it is possible and but, cannot solder in coating of conventional conductive paste to do to also metal.

As for this, binder is covered conductive powder, being because ratio which conductive powder exposes in coated surface is low with this state solderable is bad.

In order to make kind of conductive paste where solder is attached, it is necessary to make composition which is close to

る。

即ち、導電粉をあるスペースに入れた場合、導電粉の充填性が高く、導電粉同士の間にできた隙間の体積分だけバインダが占めるような組成にすることである。

理想的には導電粉のみの塗膜を形成し、それにはんだ付けを行えばよいが、導電粉のみでは信頼性及び塗膜形成の作業性の点で問題点が生じる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

請求項 1 記載の発明は、はんだ付け性に優れた導電ペーストを提供するものである。

請求項 2、3 及び 4 記載の発明は、はんだ付け性の向上効果に優れた導電ペーストを提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、バインダ及び導電粉を含み、かつ導電粉の形状が略球状で、そのタップ密度が  $4.5\sim 6.2\text{ g/mm}^3$  及び相対密度が  $50\sim 68\%$  である導電ペーストに関する。

また、本発明は、導電粉が、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面が大略銀で被覆され、かつ形状が略球状である導電ペーストに関する。

【0010】

また、本発明は、導電粉が、アスペクト比が  $1\sim 1.5$  及び長径の平均粒径が  $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$  の銅粉又は銅合金粉であり、かつ銅粉又は銅合金粉の露出面積が  $10\sim 60\%$  の略球状導電粉である導電ペーストに関する。

さらに、本発明は、導電粉とバインダの配合割合が、導電ペーストの固形分に対して重量比で、導電粉:バインダが  $88:12\sim 96.5:3.5$  である導電ペーストに関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明において、導電ペーストを銅箔に近い組成にするには、導電ペーストに使用する導電粉は、充填性の高い導電粉を用いることが好まし

copper foil not to limit.

Namely, when conductive powder was inserted in a certain space, just volume fraction of gap where filling behavior of conductive powder is high, can make between conductive powder, it is to make kind of composition which binder occupies.

Forms coating only of conductive powder in ideal and should have soldered to that, but with only conductive powder problem occurs in the point of workability of reliability and paint film formation.

【0008】

[Problems to be Solved by the Invention]

Invention which is stated in Claim 1 is something which offers conductive paste which is superior in solderable.

Invention which is stated in Claim 2, 3 and 4 is something which offers conductive paste which is superior in improved effect of solderable.

【0009】

[Means to Solve the Problems]

this invention, including binder and conductive powder, at same time the shape of conductive powder being abbreviation spherical shape, tap density regards the conductive paste where  $4.5 - 6.2\text{ g/mm}^3$  and relative density are  $50 - 68\%$ .

In addition, this invention is done, conductive powder, exposing portion of the copper powder or copper alloy powder, surface being summary silver, sheath regards conductive paste where at same time shape is abbreviation spherical shape.

【0010】

In addition, as for this invention, conductive powder, aspect ratio average particle diameter of  $1 - 1.5$  and major diameter with copper powder or copper alloy powder of  $1 - 20\text{ }\mu\text{m}$ , regards conductive paste where at same time exposed surface area of copper powder or the copper alloy powder is  $10 - 60\%$  abbreviation spherical shape conductive powder.

Furthermore, as for this invention, proportion of conductive powder and binder, with weight ratio, conductive powder: binder  $88: 12 - 96.5: 3.5$  regards conductive paste which is vis-a-vis solid component of conductive paste.

【0011】

[Embodiment of the Invention]

Regarding to this invention, to designate conductive paste as composition which is close to copper foil, conductive powder which you use for conductive paste uses the conductive

い。

具体的には形状が略球状で、そのタップ密度が  $4.5\sim 6.2\text{g/mm}^3$  及び相対密度が  $50\sim 68\%$  の範囲、好ましくはタップ密度が  $4.9\sim 6.2\text{g/mm}^3$  及び相対密度が  $55\sim 68\%$  の範囲とされ、上記の範囲を下回ると充填性が悪く、バインダの比率が高くなるため好ましくない。

また上記の範囲を上回ると導電粉を安価に作製するのが極めて困難である。

【0012】

なお、上記に示すタップ密度は、メスシリンダーに適量の導電粉を投入し、1000 回タッピングを行い、投入した重量と 1000 回タッピング後のメスシリンダーが示す体積から換算して求めた。

また、相対密度は、次式から求めた。

【0013】

【数 1】

相対密度(%)=(タップ密度/真密度)×f×100

ただし f は実測値による補正係数である。

【0014】

導電粉は、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面が大略銀で被覆された銀被覆銅粉又は銀被覆銅合金粉を用いることが好ましく、特に銀被覆銅合金粉を用いれば酸化防止の点で好ましい。

もし、銅粉又は銅合金粉の一部を露出させないで全面に銀を被覆したものをを用いるとはんだ付け性が悪くなり、本発明の目的を達成することができなくなる傾向があると共にマイグレーション性が悪くなる傾向がある。

【0015】

銅合金粉の露出面積は、はんだ付け性、露出部の酸化、導電性等の点から  $10\sim 60\%$  の範囲が好ましく、 $10\sim 50\%$  の範囲がより好ましく、 $10\sim 30\%$  の範囲がさらに好ましい。

【0016】

銅粉又は銅合金粉は、アトマイズ法で作製された粉体を用いることが好ましく、その粒径は小さいほど好ましく、例えば平均粒径が  $1\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは  $1\sim 10\mu\text{m}$  の粉体が好ましい。

powder where filling behavior is high, it is desirable .

shape being abbreviation spherical shape concretely, tap density  $4.5 - 6.2\text{ g/mm}^3$  and relative density  $50 - 68\%$  ranges, preferably tap density  $4.9 - 6.2\text{ g/mm}^3$  and the relative density makes  $55 - 68\%$  ranges, when it is less than above-mentioned range, filling behavior is bad, because ratio of binder becomes high, is not desirable.

In addition when above-mentioned range is exceeded, quite it is difficult to produce conductive powder in inexpensive.

【0012】

Furthermore, tap density which is shown on description above threw the conductive powder of suitable amount to graduated cylinder, did 1000 time tapping, converting from volume which graduated cylinder after weight and 1000 time tapping which are thrown shows, sought.

In addition, it sought relative density, from next formula.

【0013】

[Mathematical Formula 1]

relative density (%) = (tap density/density) × f × 100

However f is correction function with actual measured value .

【0014】

As for conductive powder, exposing portion of copper powder or copper alloy powder, the surface being summary silver, uses silver sheath copper powder or silver sheath copper alloy powder which the sheath is done, it is desirable , if it uses especially silver sheath copper alloy powder, it is desirable in point of oxidation prevention.

Without exposing portion of copper powder or copper alloy powder, when it uses those which sheath it does silver for entire surface, as solderable becomes bad, objective of this invention is achieved is a tendency which it becomes impossible , there is a tendency where migration becomes bad.

【0015】

As for exposed surface area of copper alloy powder,  $10 - 60\%$  ranges are desirable from the oxidation, electrical conductivity or other point of solderable, exposed part,  $10 - 50\%$  ranges are more desirable,  $10 - 30\%$  ranges furthermore are desirable.

【0016】

copper powder or copper alloy powder uses powder which is produced with the atomization method, it is desirable , particle diameter when it is small, is desirable, for example average particle diameter powder of  $1 - 20\mu\text{m}$ 、preferably  $1\sim 10\mu\text{m}$  is desirable.

[0017]

銅粉又は銅合金粉の表面に銀を被覆するには、置換めっき、電気めっき、無電解めっき等の方法があり、銅粉又は銅合金粉と銀の付着力が高いこと及びランニングコストが安価であることから、置換めっきで被覆することが好ましい。

[0018]

銅粉又は銅合金粉の表面への銀の被覆量は、耐マイグレーション性、コスト、導電性向上等の点から銅粉又は銅合金粉に対して 5~25 重量%の範囲が好ましく、10~23 重量%の範囲がさらに好ましい。

[0019]

導電粉は接触点が少ないと抵抗が高くなり易い。

導電粒子同士の接触面積を大きくして高導電性を得るため、導電粉に衝撃を与えて粒子の形状を扁平状に変形することが好ましいが、扁平状導電粉を使用した導電ペーストは略球状導電粉を使用した導電ペーストより粘度が高くなる。

粘度を下げるためには多量の溶剤を含ませればよいが、多量の溶剤を含ませると硬化後の塗膜の膜厚が溶剤の体積分だけ減少してしまう。

また塗膜表面を平面にかつ凹凸がないようするためには研磨すればよいが、研磨すると膜厚が薄くなるので好ましくない。

上記の理由により本発明で用いる導電粉は、形状が略球状導電粉とされる。

[0020]

本発明における略球状導電粉としては、アスペクト比が 1~1.5 及び長径の平均粒径が 1~20  $\mu\text{m}$  の範囲の導電粉を用いることが好ましく、アスペクト比が 1~1.3 及び長径の平均粒径が 1~10  $\mu\text{m}$  の導電粉を用いることがさらに好ましい。

なお、上記でいう平均粒径は、レーザー散乱型粒度分布測定装置により測定することができる。

本発明においては、前記装置としてマスターサイザー(マルバン社製)を用いて測定した。

[0017]

sheath to do silver in surface of copper powder or copper alloy powder, there is a displacement plating, electroplating, electroless plating or other method, from fact that thing and running cost where the adhesion force of copper powder or copper alloy powder and silver is high are inexpensive, sheath it does with displacement plating, it is desirable.

[0018]

As for coating amount of silver to surface of copper powder or copper alloy powder, range of 5 - 25 weight% is desirable migration resistance, cost, from electrical conductivity improvement or other point vis-a-vis copper powder or copper alloy powder, range of 10- 23 wt% furthermore is desirable.

[0019]

As for conductive powder when contact point is little, resistance is easy to become high.

Enlarging contact area of conductive particle, in order to obtain high electrical conductivity, giving impact to conductive powder, it deforms shape of particle in flat it is desirable, but as for conductive paste which uses flat conductive powder the conductive paste which uses abbreviation spherical shape conductive powder compared to viscosity becomes high.

In order to lower viscosity, solvent of large amount should have been made to include, but when solvent of large amount is made to include, film thickness of coating after hardening decreases just volume fraction of the solvent.

In addition coated surface in plane and a relief there is not in order to require, if it should have ground, but when it grinds, because the film thickness becomes thin, it is not desirable.

As for conductive powder which is used with this invention with above-mentioned reason, shape makes abbreviation spherical shape conductive powder.

[0020]

aspect ratio average particle diameter of 1 - 1.5 and major diameter uses conductive powder of range of 1 - 20;  $\mu\text{m}$ , as abbreviation spherical shape conductive powder in this invention, it is desirable, aspect ratio average particle diameter of 1 - 1.3 and major diameter uses conductive powder of 1 - 10;  $\mu\text{m}$ , furthermore it is desirable.

Furthermore, it can measure average particle diameter as it is called in description above, due to laser scattering type particle size distribution measurement device.

Regarding to this invention, as aforementioned device it measured making use of Mastersizer (M jpl 1 van supplied).



## 【0021】

本発明におけるアスペクト比とは、導電粉の粒子の長径と短径の比率(長径/短径)をいう。

本発明においては、粘度の低い硬化性樹脂中に導電粉の粒子をよく混合し、静置して粒子を沈降させると共にそのまま樹脂を硬化させ、得られた硬化物を垂直方向に切断し、その切断面に現れる粒子の形状を電子顕微鏡で拡大して観察し、少なくとも100の粒子について一つ一つの粒子の長径/短径を求め、それらの平均値をもってアスペクト比とする。

## 【0022】

ここで、短径とは、前記切断面に現れる粒子について、その粒子の外側に接する二つの平行線の組み合わせ粒子を挟むように選択し、それらの組み合わせのうち最短間隔になる二つの平行線の距離である。

一方、長径とは、前記短径を決する平行線に直角方向の二つの平行線であって、粒子の外側に接する二つの平行線の組み合わせのうち、最長間隔になる二つの平行線の距離である。

これらの四つの線で形成される長方形は、粒子がちょうどその中に納まる大きさとなる。

なお、本発明において行った具体的方法については後述する。

## 【0023】

本発明において、導電粉とバインダの配合割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で、導電粉:バインダが88:12~96.5:3.5の範囲であることが好ましく、90:10~95:5の範囲であることがさらに好ましい。

導電粉が上記の範囲を下回るとバインダ比率が高くなるため、はんだ付け性が低下する傾向があり、上記の範囲を上回ると導電ペーストの粘度が極端に高くなるため、導電ペーストの作製が困難になると共に導電ペーストを塗布する作業性が悪くなる傾向がある。

## 【0024】

本発明に用いられるバインダは、エポキシ樹脂組成物、必要に応じて可撓性付与剤及びその硬化剤が好ましく、エポキシ樹脂は常温で液状

## 【0021】

aspect ratio in this invention is major diameter of particle of conductive powder and the ratio (major diameter/short diameter ) of short diameter.

Regarding to this invention, as it mixes particle of conductive powder well in the curable resin where viscosity is low standing does and settling does the particle hardening resin that way, it cuts off cured product which it acquires in perpendicular direction, expanding shape of particle which appears in cross-section with electron microscope, it observes, At least it seeks major diameter/short diameter of particle of one-by-one concerning the particle of 100, it makes aspect ratio with those mean.

## 【0022】

It is a distance of parallel line of two which here, short diameter, in order to put between combination particle of parallel line of two which touches to outside of particle concerning particle which appears in aforementioned cross-section, it selects, becomes inside shortest spacing of those combinations.

On one hand, major diameter with parallel line of two of right angle direction, among combinations of parallel line of two which touches to outside of particle, is distance of parallel line of two which becomes the longest spacing in parallel line which decides aforementioned short diameter.

rectangle which is formed with these four lines becomes size where particle is settled among those exactly.

Furthermore, regarding to this invention, concerning concrete method which it did it mentions later.

## 【0023】

Regarding to this invention, as for proportion of conductive powder and binder, with weight ratio, conductive powder: binder 88: 12 - 96.5: is 3.5 ranges vis-a-vis the solid component of conductive paste, it is desirable, 90: 10 - 95: it is range of 5, furthermore it is desirable.

When conductive powder is less than above-mentioned range, because binder ratio becomes high, when there is a tendency where solderable decreases, exceeds above-mentioned range because viscosity of conductive paste becomes extremely high, as production of conductive paste becomes difficult, there is a tendency where workability which conductive paste application is done becomes bad.

## 【0024】

As for binder which is used for this invention, epoxy resin composition, according to need flexibility imparting agent and its curing agent are desirable, epoxy resin those of liquid state

のものが好ましい。

常温で結晶化するものは液状物と混合することで結晶化を回避できる。

本発明における常温で液状のエポキシ樹脂とは、例えば常温で固形のものでも常温で液状のエポキシ樹脂と混合することで常温で安定して液状となるものも含む。

なお本発明において常温とは温度が約 25 deg C を示すものを意味する。

#### [0025]

本発明に用いられるエポキシ樹脂は公知のものが用いられ、分子量中にエポキシ基を 2 個以上含有する化合物、例えばビスフェノール A、ビスフェノール AD、ビスフェノール F、ノボラック、クレゾールノボラック類とエピクロロヒドリンとの反応により得られるポリグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂やジグリシジヒダントイン等の複素環式エポキシ、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ジシクロペンタンジエンジオキサイド、アリサイクリックジエポキシアジベイトのような脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。

#### [0026]

可撓性付与剤も公知のものが用いられ、分子量中にエポキシ基を 1 個だけ有する化合物、例えば n-ブチルグリシジルエーテル、パーサティック酸グリシジルエステル、スチレンオキサイド、エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル等のような通常のエポキシ樹脂が挙げられる。

これらのエポキシ樹脂及び可撓性付与剤は、単独または 2 種以上を混合して用いることができる。

#### [0027]

バインダに添加される硬化剤としては、例えばメンセンジアミン、イソフオロンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メチレンジアニリン等のアミン類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物、イミダゾール、ジシアンジアミド等の化合物系硬化剤、ポリアミド樹脂、フェノ

isdesirable with ambient temperature.

With ambient temperature those which crystallization are done can evade crystallization by fact that it mixes with liquid.

epoxy resin of liquid state, by fact that with for example ambient temperature even with those of solid it mixes with epoxy resin of liquid state with ambient temperature stabilizing with ambient temperature, also those which become liquid state include with ambient temperature in this invention.

Furthermore regarding to this invention, ambient temperature it means those where the temperature shows approximately 25 deg C.

#### [0025]

Those of public knowledge it can use epoxy resin which is used for this invention, it can list alicyclic epoxy resin like polyglycidyl ether, dihydroxy naphthalene diglycidyl ether, butanediol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether or other aliphatic epoxy resin and diglycidyl hydantoin or other heterocyclic epoxy, vinyl cyclohexene dioxide, dicyclopentane diene dioxide, alicyclic diepoxy adipate which are acquired by reaction compound, for example bisphenol A, bisphenol AD, bisphenol F, novolak, cresol novolak and with epichlorohydrin which epoxy group 2 or more are contained in molecular weight.

#### [0026]

Those of public knowledge can use also flexibility imparting agent, can list compound, for example n-butyl glycidyl ether, versatic acid glycidyl ester, styrene oxide, ethylhexyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether, cresyl glycidyl ether, butyl phenyl glycidyl ether or other conventional epoxy resin where just 1 has epoxy group in molecular weight.

Mixing one or two kinds or more, you can use these epoxy resin and flexibility imparting agent.

#### [0027]

for example menthene diamine, iso フオロン diamine, metaphenylene diamine, it can use diamino diphenylmethane, diamino diphenylsulfone, methylene dianiline or other amine, phthalic anhydride, anhydrous trimellitic acid, pyromellitic acid anhydride, succinic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride or other acid anhydride, imidazole, dicyanodiamide or other compound curing agent, polyamide resin, phenolic resin, urea resin

ール樹脂、尿素樹脂等の樹脂系硬化剤が用いられるが、必要に応じて、潜在性アミン硬化剤等の硬化剤と併用して用いてもよく、また 3 級アミン、イミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフェニルボレート等といった一般にエポキシ樹脂とフェノール系硬化剤との硬化促進剤として知られている化合物を添加してもよい。

[0028]

これらの硬化剤の含有量は、導電ペースト硬化物のガラス転移点(Tg)の点でエポキシ樹脂 100 重量部に対して 0.1~25 重量部の範囲であることが好ましく、1~20 重量部の範囲であることがさらに好ましい。

[0029]

本発明に用いられるバインダには、上記の材料以外に必要に応じてチキソ剤、カップリング剤、消泡剤、粉末表面処理剤、沈降防止剤等及び溶剤を添加して均一に混合して得られる。

必要に応じて添加されるチキソ剤、カップリング剤、消泡剤、粉末表面処理剤、沈降防止剤等は、公知のものでよく、その含有量は、導電ペーストに対して 0.01~1 重量%の範囲であることが好ましく、0.03~0.5 重量%の範囲であることがさらに好ましい。

[0030]

必要に応じて添加される溶剤は、公知のものでよく、その含有量は、導電ペーストに対して 0.01~15 重量%の範囲であることが好ましく、1~10 重量%の範囲であることがさらに好ましい。

[0031]

本発明の導電ペーストは、上記のバインダ、導電粉及び必要に応じて添加されるチキソ剤、カップリング剤、消泡剤、粉末表面処理剤、沈降防止剤等と共に、らいかい機、ニーダー、三本ロール等で均一に混合、分散して得ることができる。

[0032]

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明す

Below, this invention is explained with Working Example

実施例 1

or other resin system curing agent, as the curing agent which is added to binder, but jointly using with according to need, latency amine curing agent or other curing agent, it is possible to use, generally in addition such as tertiary amine, imidazoles, triphenyl phosphine, tetra phenyl borate etc to add compound which is known as curing promoter of epoxy resin and phenol type curing agent it is possible.

[0028]

content of these curing agent is range of 0.1 - 25 parts by weight in point of glass transition temperature (Tg) of conductive paste cured product vis-a-vis epoxy resin 100 parts by weight, it is desirable, it is a range of 1 - 20 parts by weight, furthermore it is desirable.

[0029]

Adding according to need jp8 キソ agent、coupling agent、foam inhibitor、powder surface treatment agent、antisetling agent etc and solvent other than theabove-mentioned material, mixing to uniform, it is acquired in the binder which is used for this invention.

according to need jp8 キソ agent、coupling agent、foam inhibitor、powder surface treatment agent、antisetling agent etc which is added may be something of public knowledge, content is range of 0.01 - 1 weight% vis-a-vis conductive paste, is desirable, it is a range of 0.03 - 0.5 weight%, furthermore is desirable.

[0030]

according to need solvent which is added may be something of public knowledge, the content is range of 0.01 - 15 weight% vis-a-vis conductive paste, isdesirable, it is a range of 1 - 10 weight%, furthermore isdesirable.

[0031]

conductive paste of this invention, above-mentioned binder、conductive powder and according to need the jp8 キソ agent、coupling agent、foam inhibitor、powder surface treatment agent、antisetling agent etc which is added and also, to uniform with such as agate machine、kneader、triple roll mixing and dispersing it can acquire.

[0032]

[Working Example(s)]

## Working Example 1

ポキシ当量 195~215g/eq)60 重量部、脂肪族ジグリシジルエーテル(旭電化工業(株)製、商品名 ED-503)40 重量部、2-フェニル-4-メチル-イミダゾール(四国化成(株)製、商品名キュアゾール 2P4MHZ)3 重量部及びジシアンジアミド 3 重量部を加えて均一に混合してバインダとした。

## 【0033】

次に、アトマイズ法で作製した平均粒径が  $5.1 \mu\text{m}$  の球状銅粉(日本アトマイズ加工(株)製、商品名 SFR-Cu)を希塩酸及び純水で洗浄した後、水 1 リットルあたり AgCN 80g 及び NaCN75g を含むめっき溶液で球状銅粉に対して銀の量が 18 重量%になるように置換めっきを行い、水洗、乾燥して銀めっき銅粉を得た。

## 【0034】

この後、2 リットルのボールミル容器内に上記で得た銀めっき銅粉 750g 及び直径が 5mm のジルコニアボール 3kg を投入し、40 分間回転させて、1000 回のタッピングによるタップ密度が  $5.93\text{g}/\text{mm}^3$ 、相対密度が 64.5%、アスペクト比が平均 1.3 及び長径の平均粒径が  $5.5 \mu\text{m}$  の略球状銀めっき銅粉を得た。

得られた略球状銀めっき銅粉の粒子を 5 個取り出し、走査型オージェ電子分光分析装置で定量分析して銅の露出面積について調べたところ 10~50%の範囲で平均が 20%であった。

## 【0035】

上記で得たバインダ 35g、略球状銀めっき銅粉 465g に溶剤としてエチルカルビトール 11g を加えて、攪拌らい機及び三本ロールで均一に混合、分散して導電ペーストを得た。

なお、導電粉とバインダの割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉:バインダが 93:7 であった。

## 【0036】

次に、上記で得た導電ペーストを、厚さが 1.0mm の紙フェノール銅張積層板(日立化成工業(株)製、商品名 MCL-437F)の銅箔をエッチングにより除去した面に、図 1 に示すような形状に塗布し、170 deg C で 90 分間加熱処理して導電

Mixing to uniform ポキシ equivalent 195~215 g/eq)60 parts by weight, aliphatic diglycidyl ether (Asahi Denka Kogyo K.K. (DB 69-057-1187) make, tradename ED-503) 40 parts by weight, 2-phenyl-4-methyl-imidazole (Shikoku Chemicals Corporation (DB 69-053-8434) make, tradename Curezol 2P4 MHz) including 3 parts by weight, and dicyanodiamide 3 parts by weight it made binder.

## 【0033】

In order next, average particle diameter which is produced with atomization method spherical shape copper powder (Nippon Atomise Kako K.K. (DB 69-246-4027) Ltd. make, tradename SFR-Cu) of  $5.1\mu\text{m}$  after washing with dilute hydrochloric acid and pure water, with the plating solution which includes per liter of water Ag CN 80g and NaCN75g for quantity of the silver 18 weight% ago vis-a-vis spherical shape copper powder, it did displacement plating, water wash, dried and acquired silver plated copper powder.

## 【0034】

silver plated copper powder 750g and diameter which after this and into ball mill canister of 2 liter are acquired at description above threw zirconia ball 3 kg of 5 mm, 40 min turned, tap density  $5.93\text{g}/\text{mm}^3$ , relative density 64.5%, aspect ratio average particle diameter of average 1.3 and major diameter acquired abbreviation spherical shape silver plated copper powder of  $5.5\mu\text{m}$  with 1000 tapping.

quantitative analysis doing particle of abbreviation spherical shape silver plated copper powder which it acquires with 5 removal, and scanning Auger electron spectrum analyzer when you inspected concerning exposed surface area of copper average was 20% in 10 - 50% ranges.

## 【0035】

To binder 35g, abbreviation spherical shape silver plated copper powder 465g which is acquired at description above including ethyl carbitol 11g as solvent, with stirred agate mill and triple roll to the uniform mixing and dispersing it acquired conductive paste.

Furthermore, as for ratio of conductive powder and binder, conductive powder: binder 93: 7 was with weight ratio vis-a-vis solid component of conductive paste.

## 【0036】

Next, on surface where thickness removes copper foil of paper phenol copper clad laminated board (Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794) make, tradename MCL-437F) of 1.0 mm with etching, application it did conductive paste which is acquired at description above, in kind of shape which

体 2 を得た。

なお図 1 において 1 は紙フェノール銅張積層板である。

【0037】

得られた導電体 2 の表面を #3000 の耐水研磨紙で研磨して導電体 2 の表面を平滑及び鏡面仕上げし、次いでこの平滑及び鏡面とした面にはんだフラックスを塗布した後、はんだ槽に浸漬した。

この後はんだ槽から引き上げ、室温に放置して冷却した後、導電体 2 の表面のはんだ付けされた部分についてテープ試験(粘着テープを貼り付けた後引き剥がす試験)を行った。

その結果、テープにはんだが付着しておらず、導電体 2 の表面にはんだ付けされていることが確認できた。

【0038】

なお、本実施例におけるアスペクト比の具体的測定法を以下に示す。

低粘度のエポキシ樹脂(ビューラー社製)の主剤(No.10-8130)8g と硬化剤(No.10-8132)2g を混合し、ここへ導電粉 2g を混合してよく分散させ、そのまま 30 deg C で真空脱泡した後、10 時間 30 deg C の条件で静置して粒子を沈降させ硬化させた。

その後、得られた硬化物を垂直方向に切断し、切断面を電子顕微鏡で 1000 倍に拡大して切断面に現れた 150 個の粒子について長径/短径を求め、それらの平均値をもって、アスペクト比とした。

【0039】

#### 実施例 2

実施例 1 で得た銀めっき銅粉 750g 及び直径が 5mm のジルコニアボール 3kg を 2 リットルのボールミル容器内に投入し、50 分間回転させて、1000 回のタッピングによるタップ密度が  $5.22\text{g/mm}^3$ 、相対密度が 58.2%、アスペクト比が平均 1.4 及び長径の平均粒径が  $5.6\mu\text{m}$  の略球状銀めっき銅粉を得た。

得られた略球状銀めっき銅粉の粒子を 5 個取り出し、走査型オージェ電子分光分析装置で定量分析して銅の露出面積について調べたところ 10~50% の範囲で平均が 27% であった。

is shown in Figure 1, 90 min heat treatment did with 170 deg C and acquired conductor 2.

Furthermore 1 is paper phenol copper clad laminated board in Figure 1.

【0037】

With # grinding surface of conductor 2 which it acquires water resistant polishing paper of 3000, smooth and mirror surface finishing it did surface of conductor 2, on the surface which next is made this smooth and mirror surface application after doing solder flux, immersion it did in solder tank.

It pulled up from solder tank after this, left in room temperature and after cooling, it did tape test (After sticking adhesive tape, test which is peeled off) soldering of surface of conductor 2 concerning portion which is done.

As a result, solder has not deposited in tape, is soldered in surface of conductor 2 you could verify.

【0038】

Furthermore, concrete measurement method of aspect ratio in this working example is shown below.

primary agent of epoxy resin (Beuhler supplied) of low viscosity (No.10-8130) 8 g and curing agent (No.10-8132) mixing 2 g, mixing conductive powder 2g dispersing well to here, after the vacuum defoaming doing that way with 30 deg C, standing doing with condition of 10 hours 30 deg C settling doing particle, it hardened.

After that, it cut off cured product which is acquired in perpendicular direction, expanded cross-section to 1000 times with electron microscope and it sought the major diameter/short diameter concerning 150 particle which appear in cross-section, it made the aspect ratio with those mean.

【0039】

#### Working Example 2

silver plated copper powder 750g and diameter which are acquired with Working Example 1 threw the zirconia ball 3 kg of 5 mm inside ball mill canister of 2 liter, 50 min turned, the tap density  $5.22\text{g/mm}^3$ , relative density 58.2%, aspect ratio average particle diameter of average 1.4 and the major diameter acquired abbreviation spherical shape silver plated copper powder of  $5.6\mu\text{m}$  with 1000 tapping.

quantitative analysis doing particle of abbreviation spherical shape silver plated copper powder which it acquires with 5 removal, and scanning Auger electron spectrum analyzer when you inspected concerning exposed surface area of copper average was 27% in 10 - 50% ranges.

## 【0040】

実施例 1 で得たバインダ 45g、上記で得た略球状銀めっき銅粉 455g に溶剤としてエチルカルビトール 11g を加えて攪拌らいかい機及び三本ロールで均一に混合、分散して導電ペーストを得た。

なお、導電粉とバインダの割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉:バインダが 91:9 であった。

## 【0041】

次に、実施例 1 と同様の工程を経て導電体を作製し、実施例 1 と同様のテープ試験を行った結果、テープにはんだが付着しておらず、導電体にはんだ付けされていることが確認できた。

## 【0042】

## 比較例 1

2 リットルのボールミル容器内に実施例 1 で得た銀めっき銅粉 750g 及び直径が 10mm のジルコニアボール 3kg を投入し、8 時間回転させて、タップ密度が  $3.79\text{g/mm}^3$ 、相対密度が 48%、アスペクト比が平均 5.2 及び長径の平均粒径が  $7.7\text{ }\mu\text{m}$  の扁平状銀めっき銅粉を得た。

得られた扁平状銀めっき銅粉の粒子を 5 個取り出し、走査型オージェ電子分光分析装置で定量分析して銅の露出面積について調べたところ 10~60% の範囲で平均が 45% であった。

## 【0043】

実施例 1 で得たバインダ 65g、上記で得た略球状銀めっき銅粉 435g に溶剤としてエチルカルビトール 15g を加えて攪拌らいかい機及び三本ロールで均一に混合、分散して導電ペーストを得た。

なお、導電粉とバインダの割合は、導電ペーストの固形分に対して重量比で導電粉:バインダが 87:13 であった。

## 【0044】

次に、実施例 1 と同様の工程を経て導電体を作製し、実施例 1 と同様のテープ試験を行った結果、テープにはんだが付着して、導電体にはんだ付けができなかった。

## 【0045】

## 比較例 2

## 【0040】

To abbreviation spherical shape silver plated copper powder 455g which is acquired at binder 45g、description above which is acquired with Working Example 1 including ethyl carbitol 11g as the solvent with stirred agate mill and triple roll to uniform mixing and dispersing it acquired conductive paste.

Furthermore, as for ratio of conductive powder and binder, conductive powder: binder 91: 9 was with weight ratio vis-a-vis solid component of conductive paste.

## 【0041】

Next, passing by step which is similar to Working Example 1, it produces conductor, as for result of doing tape test which is similar to Working Example 1, solder has not deposited in tape, is soldered in conductor you could verify.

## 【0042】

## Comparative Example 1

silver plated copper powder 750g and diameter which into ball mill canister of 2 liter are acquired with Working Example 1 threw zirconia ball 3 kg of 10 mm, 8 -hour turned, tap density  $3.79\text{ g/mm}^3$ 、relative density 48%, aspect ratio average particle diameter of average 5.2 and major diameter acquired flat silver plated copper powder of  $7.7\text{ }\mu\text{m}$ .

quantitative analysis doing particle of flat silver plated copper powder which it acquires with 5 removal, and scanning Auger electron spectrum analyzer when you inspected concerning exposed surface area of the copper average was 45% in 10 - 60% ranges.

## 【0043】

To abbreviation spherical shape silver plated copper powder 435g which is acquired at binder 65g、description above which is acquired with Working Example 1 including ethyl carbitol 15g as the solvent with stirred agate mill and triple roll to uniform mixing and dispersing it acquired conductive paste.

Furthermore, as for ratio of conductive powder and binder, conductive powder: binder 87: 13 was with weight ratio vis-a-vis solid component of conductive paste.

## 【0044】

Next, passing by step which is similar to Working Example 1, it produced conductor, solder depositing in tape, soldering could not designate result of doing tape test which is similar to the Working Example 1, as conductor.

## 【0045】

## Comparative Example 2

実施例 1 で得た銀めっき銅粉 750g 及び直径が 1mm のジルコニアボール 2kg を 2 リットルのボールミル容器内に投入し、20 分間回転させて、略球状銀めっき銅粉を得ようとしたが、銀めっき銅粉の凝集を解きほぐすことができないため、充填性が悪く高導電性の導電粉が得られなかった。

従ってこの段階で作業を打ち切った。

【0046】

【発明の効果】

請求項 1 記載の発明の導電ペーストは、はんだ付け性に優れる。

請求項 2、3 及び 4 記載の発明の導電ペーストは、はんだ付け性の向上効果に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

紙フェノール銅張積層板上に形成した導電体の平面図である。

【符号の説明】

1

紙フェノール銅張積層板

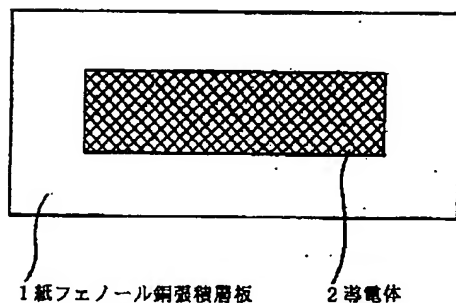
2

導電体

Drawings

【図 1】

図 1



silver plated copper powder 750g and diameter which are acquired with Working Example 1 20 min tried will throw zirconia ball 2 kg of 1 mm inside ball mill canister of 2 liter, will turn, to obtain abbreviation spherical shape silver plated copper powder, but because cohesion of silver plated copper powder is unraveled and it is not possible, filling behavior couldnot acquire conductive powder of high electrical conductivity badly.

Therefore job was discontinued with this step.

【0046】

[Effects of the Invention]

conductive paste of invention which is stated in Claim 1 is superior in solderable.

conductive paste of invention which is stated in Claim 2, 3 and 4 is superior in improved effect of solderable.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a top view of conductor which was formed on paper phenol copper clad laminated board.

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

paper phenol copper clad laminated board

2

conductor

[Figure 1]